Ueber

Einwirkung von Isodialursäure auf Sulfoharnstoff.

Inaugural-Dissertation

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Rostock

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt von

Curt von Vogel

aus Hildburghausen, S.-M.

Hannover.

Druck von Gustav Jacob.

1900.

Referent: Herr Prof. Dr. Michaelis.

Meiner Mutter gewidmet!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

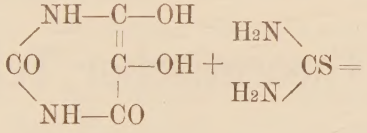
https://archive.org/details/IA41552717_0104

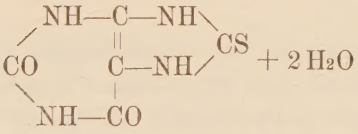
Inhalt.

Einleitung . . . . . pag. 7
Theoretischer Teil . . . . . „ 8
Experimenteller Teil . . . . . „ 13
I. Darstellung des Ausgangsmaterials . . . . . „ 13
II. Condensationsversuch mit Isodialursäure und Sulfoharnstoff in Eisessig . . . . . „ 16
III. Lösungs- und Reinigungsversuche des rohen Condensationsproductes . . . . . „ 17
IV. Condensationsversuch mit Isodialursäure und Sulfoharnstoff in concentrierter Salzsäure . . . . „ 20
V. Feuchtigkeitsbestimmung des Condensationsproductes aus Isodialursäure . . . . . „ 21
VI. Bildung von Alloxantin bei der Condensation mit Isodialursäure . . . . . „ 21
VII. Condensationsversuch mit Alloxantin und Sulfoharnstoff in Eisessig . . . . . „ 24
VIII. Condensationsversuch mit Dialursäure und Sulfoharnstoff in Eisessig . . . . . „ 26
IX. Derivate des Condensationsproductes:
Körper $C_{16}H_{17}N_7O_{18}Na_2$, erhalten durch Einwirkung von Natronlauge . . . . . „ 28
Oxydationsproduct . . . . . „ 31
X. Derivate des Oxydationsproductes:
Ammoniaksalz . . . . . „ 32
Natronsalz . . . . . „ 33
Silbersalze . . . . . „ 34

Einleitung.

Nachdem es *Behrend* und *Roosen* gelungen war, die Harnsäure synthetisch aus Isodialursäure und Harnstoff darzustellen, lag der Gedanke nahe, durch Einwirkung des Sulfoderivates des Harnstoffs auf Isodialursäure eine entsprechende Sulfoharnsäure erhalten zu können. Man ging von der Voraussetzung aus, die Reaction werde analog der Bildung der Harnsäure verlaufen, indem sich im Sulfoharnstoffrest direct an die Isodialursäure unter Abspaltung von zwei Molecülen Wasser anlagern werde:





Das entstandene Product entspricht nun allerdings dieser Voraussetzung nicht; dies erklärt sich dadurch, dass, wie weiter unten gezeigt werden wird, die Isodialursäure, bevor sie mit dem Sulfoharnstoff in Reaction tritt, in Dialursäure resp. Alloxantin umlagert wird, so dass das Resultat eine Condensation dieser letzteren Körper mit dem Sulfoharnstoff ist. Das Condensationsproduct besitzt die Zusammensetzung $C_{16}N_{12}H_{26}O_{11}S_3$; infolge des offenbar sehr compliciert verlaufenden Entstehungsvorganges konnte die Constitution des Körpers noch nicht ermittelt werden.

Die Resultate dieser auf Anregung des Herrn Professor Dr. *Behrend* ausgeführten Untersuchungen sind in folgender Arbeit niedergelegt worden.

Theoretischer Teil.

Die Condensation von Isodialursäure mit Sulfoharnstoff analog der *Behrend* und *Roosen*'schen Synthese der Harnsäure mit concentrierter Schwefelsäure führte zu keinem Resultate, daher kam in diesem Falle Eisessig als Lösungsmittel in Anwendung:

Suspendiert man Isodialursäure und Sulfoharnstoff, beide feinst gepulvert in Eisessig und erhitzt das Gemisch im kochenden Wasserbade, so tritt binnen kurzer Zeit Lösung der festen Substanzen ein und sobald dieselbe vollständig geworden ist, beginnt die Ausscheidung eines weissen grob krystallinischen Niederschlages. Bei fortgesetztem Erhitzen geht die weisse Farbe desselben allmählich in rotbraun über und nach vierstündigem Erhitzen ist die Abscheidung vollendet. Der Niederschlag wird abgesaugt, gewaschen und getrocknet.

Der auf diese Weise erhaltene schwefelhaltige Körper, den ich im Folgenden als „Condensationsproduct" bezeichnen will, ist als ein einheitliches Product anzusehen. Um mir von dieser Annahme Gewissheit zu verschaffen, habe ich das rohe Product auf verschiedene Weise umkrystallisiert. Da das

Condensationsproduct in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist, waren die Reinigungsversuche zunächst mit Schwierigkeiten verbunden. Als einziges zum Umkrystallisieren geeignetes Lösungsmittel erwies sich concentrierte Salzsäure. Das rohe Condensationsproduct löst sich in der starkabgekühlten Säure auf und fällt schon bei Erwärmen auf Zimmertemperatur wieder aus. Durch Kochen der concentrierten Lösung und nachheriges Verdünnen mit Wasser kann die Ausfällung vervollständigt werden. Der so erhaltene Körper ist jetzt in kalter Säure unlöslich geworden. Wird der in der kalten Säure gelöste Körper schon in der Kälte durch Verdünnen ausgefällt, so bleibt er in kalter concentrierter Säure löslich.

Auch schon beim Kochen mit Wasser geht das rohe Condensationsproduct zum Teil aus dem leichtlöslichen in den schwerlöslichen Zustand über.

In kalter 5% Natronlauge löst sich das Condensationsproduct in rohem und in gereinigtem Zustande ebenfalls und wird durch Ansäuren mit Salzsäure in amorpher Form wieder ausgefällt. Auch diese Eigenschaft wurde zu einem Reinigungsversuch benutzt.

Die auf diese verschiedenen Weisen gereinigten Producte wurden analysiert. Die prozentuale Zusammensetzung aller Producte war dieselbe, auch verhielten sie sich gegen Reagentien vollständig gleichartig und zeigten unter dem Mikroskop dieselbe krystallinische Form mit Ausnahme des in amorpher Form aus Natronlauge ausgefällten Körpers. Da ferner nicht anzunehmen war, dass bei den verschiedenen Reinigungsverfahren immer dieselbe Verunreinigung mitgeschleppt wurde, so konnte man die Einheitlichkeit und Identität der verschiedenen gereinigten Producte als bewiesen annehmen.

Mit einer entsprechenden Formel, wie sie sich, aus der Reactionsgleichung der Harnsäure ergeben hätte, konnte, wie bereits erwähnt, nicht gerechnet werden: die prozentuale Zusammensetzung der analysierten Körper und die sich hieraus ergebenden Verhältniszahlen deuteten vielmehr auf eine etwas kompliziertere Molecularformel hin.

Bei Annahme eines einfachen Condensationsproductes waren folgende Werte ausgerechnet worden:

Für die Formeln

I. $C_5H_4N_4SO_2$ = Isodialursäure + Sulfoharnstoff — $2\,H_2O$
II. $C_5H_6N_4SO_3$ = „ + „ — $1\,H_2O$
III. $C_5H_8N_4SO_4$ = „ + „ ohne Wasserabspaltung

ergaben sich Prozente:

	C	H	N	S	O
I.	32,69	2,17	30,43	17,39	17,39
II.	29,71	2,97	27,72	15,84	23,76
III.	27,27	3,64	25,45	14,54	29,09

Die Analysenergebnisse der verschieden behandelten Condensationsproducte waren folgende:

Product	C	H	N	S	O
Rohproduct in kalter conc. HCl gelöst und verdünnt.	29,15 28,85	3,99 3,88	25,27 —	15,15 —	— —
Voriges Product in kalter conc. HCl gelöst, gekocht, verdünnt.	29,40	4,56	25,18	14,63	—
Voriges Product in heisser conc. HCl gelöst und verdünnt.	28,83	4,20	25,34	14,94	—
Neues Rohproduct in kalter conc. HCl gelöst, gekocht, verdünnt.	28,54	3,90	25,87	14,92	—
Neues Rohproduct in NaOH gelöst mit HCl gefällt, amorph.	28,34	4,01	26,94	13,24	— 1,56 % Asche.

Aus den gefundenen Verhältniszahlen:

$C : N = 4 : 3$; $N : S = 4 : 1$; $S : H = 1 : 8{,}51$; $N : O = 3 : 0{,}92$

ergab sich die Molecularformel

$$C_{16}N_{12}H_{26}O_{11}S_3$$

deren prozentuale Zusammensetzung ist:

$C = 28{,}18\,\%$; $H = 3{,}95\,\%$; $N = 25{,}53\,\%$; $S = 14{,}59\,\%$;
$O = 26{,}75\,\%$

Aus dieser Molecularformel kann man mit grosser Wahrscheinlichkeit auf komplizierte Condensationsvorgänge schliessen, deren Verlauf noch nicht festgelegt werden konnte; ebenso muss die Aufstellung der Constitutionsformel weiteren Ausführungen überlassen bleiben.

Im Verlaufe der Condensation konnte die Entstehung zweier Zwischenproducte konstatiert werden, der Dialursäure und des Alloxantins.

Bei einer Verkürzung der Condensationszeit von vier Stunden auf ein und eine halbe Stunde schied sich nämlich aus dem getrübten Waschwasser des bereits teilweise gebildeten schwefelhaltigen eigentlichen Condensationsproductes bei längerem Stehen ein weisser schön krystallinischer Niederschlag ab, welcher als identisch mit Alloxantin erkannt wurde. Da die Isodialursäure gegen Oxydationsmittel sehr beständig ist, die isomere Dialursäure dagegen schon durch Einwirkung feuchter Luft zu Alloxantin oxydiert wird, konnte die Umlagerung nicht direct vor sich gegangen sein; man kam daher zu der Ueberzeugung, dass sich zunächst Dialursäure bildet und diese sich dann zu Alloxantin umsetzt. Diese Annahme wurde durch Condensationsversuche mit Dialursäure und Alloxantin als Ausgangsproducte an Stelle der Isodialursäure bestätigt.

Zu gleicher Zeit wurde im hiesigen organischen Laboratorium an anderer Stelle die Wahrnehmung gemacht, dass sich auch bei Einwirkung von Isodialursäure auf essigsaure Alkalien mit Ausnahme von essigsaurem Ammon und mit Guanidinkarbonat in essigsaurer Lösung durch Erhitzen im Wasserbade bei Luftabschluss Dialursäure, bei Einwirkung der atmosphärischen Luft Alloxantin gebildet wird.

Vielleicht dienen alle diese Thatsachen dazu, bei späteren Untersuchungen Aufklärung in die Reactionsvorgänge und in die Constitution des neugebildeten Körpers zu bringen.

Der im Condensationsproduct enthaltene Schwefel wird durch Kochen mit Natronlauge (5%) und ebenso durch Einwirkung von concentrierter Salpetersäure vollständig abgespalten.

Im ersteren Falle entsteht ein schwer lösliches Product von der Zusammensetzung $C_{16}H_{17}N_7O_{18}Na_2$. Aus dem alkalischen Filtrat kann der Schwefel durch Ansäuern mit verdünnter Salzsäure als Schwefelwasserstoff frei gemacht werden. Bezüglich der Entstehung dieses Körpers kann folgende Betrachtung zur Aufklärung dienen:

Dem gefundenen Körper $C_{16}H_{17}N_7O_{18}Na_2$ liegt zu Grunde $C_{16}H_{19}N_7O_{18}$; dem ursprünglichen Condensationsproduct wurde die Zusammensetzung $C_{16}H_{26}N_{12}O_{11}S_3$ zugeschrieben. Aus diesen beiden Grundkörpern ergiebt sich eine Differenz:

$$C_{16}H_{19}N_7O_{18}$$
$$C_{16}H_{26}N_{12}O_{11}S_3$$
$$-H_7-N_5+O_7-S_3 \text{ oder}$$
$$=-5NH+5O-2S+2O-H_2S$$

Also sind vielleicht 5 NH durch 5 O, resp. $5NH_2$ durch 5 OH, ferner 3 S durch 3 O, resp. 3 SH durch 3 OH ersetzt und 1 Mol. H_2O abgespalten worden. Nach der Reactionsgleichung

$$C_{16}H_{26}N_{12}O_{11}S_3 + 7H_2O = C_{16}H_{19}N_7O_{18} + 5NH_3 + 3H_2S$$

handelt es sich also um das Product einer hydrolytischen Abspaltung von NH_3 und H_2S ohne Aenderung des Kohlenstoffgehaltes. Vermutlich ist also der Kern des ursprünglichen Körpers erhalten geblieben.

Den durch Einwirkung von concentrierter Salpetersäure erhaltenen Körper kann man als ein Oxydationsproduct bezeichnen; der Schwefel wird hierbei zu Schwefelsäure oxydiert. Seine prozentuale Zusammensetzung deutet auf die einfachste Molecularformel $C_4H_5N_3O_5$ hin. Die Eigenschaften sind die einer zweibasischen Säure.

Von diesem Oxydationsproduct wurden folgende Salze dargestellt:

1) Ein Ammoniaksalz $C_4H_8N_4O_5$;
2) Ein Natronsalz $C_4H_4N_3O_5Na$;
3) Zwei Silbersalze:
   a. Ein krystallinisches $C_4H_4N_3O_5Ag$ (neutrales);
   b. Ein amorphes $C_4H_3N_3O_5Ag_2$ (basisches).

Experimenteller Teil.

I. Darstellung des Ausgangsmaterials.

Da die Darstellung der verschiedenen Zwischenproducte der Isodialursäure nach den neuesten persönlichen Mitteilungen des Herrn Professor Dr. *Behrend* geschah, die des öfteren von den früheren Litteraturangaben abweichen, seien die neueren Darstellungsweisen kurz angeführt.

Methyluracil.[1])

25 gr Harnstoff wurden feinst pulverisiert in einer möglichst flachen Krystallisierschaale in 50 cm³ absoluten Alkohol unter gutem Rühren suspendiert; unter fortgesetztem Rühren werden 50 gr Acetessigester und zuletzt 10 Tropfen concentrirte Salzsäure hinzugesetzt. Die Reactionsmischung wurde in einem evacuierten Exsiccator über einer reichlichen Menge Schwefelsäure zur vollständigen Trockene gebracht, was ungefähr nach 2 Tagen unter Rosafärbung eintrat.

Zur Verseifung des entstandenen β-Uramidocrotonsäureesters wurde derselbe in eine kochende Lösung von 25 gr Kalihydrat und 250 cm³ Wasser gebracht und sodann nach eingetretener Lösung das Methyluracil durch Ansäuren mit concentrierter Salzsäure freigemacht. Beim Eintreten der

[1]) Ann. 229,8; 251,38.

sauren Reaction machte sich ein andauerndes Aufwallen bemerkbar. Das sofort ausfallende Methyluracil wurde nach dem Erkalten abgesogen, mit wenig Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute aus je einer Portion 30—35 gr

Nitrouracilkali.[1])

Zur Oxydation des Methyluracils wurden je 8 gr in einem Becherglase mit einem Gemisch von 30 cm^3 grüner Salpetersäure (d. h. HNO_3 sp. Gew. 1,4 gesättigt mit N_2O_3) + 15 cm^3 concentrierter roher Schwefelsäure übergossen. Sofort nach Beendigung der Reaction und Klärung der Lösung wurde dieselbe in 100 cm^3 kaltes Wasser gegossen; hier konnten mehrere Portionen vereinigt werden; sodann je 10 gr festes Kalihydrat unter Umrühren hinzugesetzt. Nach 24- bis 48-stündigem Stehen wurde das saure Kalisalz der Nitrouracilcarbonsäure abfiltriert. Es wurden 56 gr Methyluracil in 7 Portionen verarbeitet und 50 gr nitrouracilcarbonsaures Kali erhalten. Nach Trocknen bei 170° waren noch 38 gr Nitrouracilkali vorhanden.

Da die Ausbeuten im Allgemeinen schwankend und unbefriedigend waren, suchte ich dieselben durch eine ausgedehnte Reihe von Modifikationen zu verbessern und bin dazu zu folgenden Resultaten gelangt:

Zunächst erwies sich die Anwendung stärkster grüner Salpetersäure (d. h. HNO_3 sp. Gew. 1,4 möglichst vollständig mit N_2O_3 gesättigt) als unerlässlich, eine kleine Vermehrung von Salpetersäure und vor allem Kühlen der Reactionsmischung mit Wasser als zweckmässig. Kühlung war allerdings erst nach Anfang der Reaction zulässig, da dieselbe bei sofortigem Kühlen oft überhaupt nicht eintrat. Die Kühlung ist so zu leiten, dass die Reaction einen möglicht gleichmässigen, ruhigen Verlauf nimmt. Je schneller und stürmischer die Reaction verlief, umso geringere Ausbeuten wurden erhalten; je mehr Salpetersäure angewandt wurde, umso ruhiger verlief die Reaction. Bei Anwendung geringerer Mengen Salpetersäure gingen die Ausbeuten ganz wesentlich zurück.

[1]) Ann. 229,32; 240,4; 251,38.

Im Anschluss hieran mögen die Ergebnisse der wichtigsten Versuche folgen:

Angewandt Methyluracil	stärkste grüne HNO_3	rohe H_2SO_4	Ausbeute ungekühlt.
4 gr	10 cm³	7,5 cm³	2,8 gr
4 „	15 „	7,5 „	4,1 „
4 „	17,5 „	7,5 „	4,2 „
4 „	20 „	7,5 „	4,3 „
4 „	25 „	7,5 „	4,6 „

Angewandt Methyluracil	stärkste grüne HNO_3	rohe H_2SO_4	Ausbeute gekühlt.
4 gr	15 cm³	7,5 cm³	4,3 gr
4 „	17,5 „	7,5 „	5,4 „
4 „	20 „	7,5 „	4,7 „

Die günstigste Ausbeute wurde aber erreicht bei geringer Vermehrung der grünen Salpetersäure bei gleichzeitiger gelinder Kühlung. Aus 4 gr Methyluracil wurden als maximum 5,4 gr nitrouracilcarbonsaures Kali = 66,6 % der Theorie erhalten.

Isobarbitursäure.[1])

Zur Ueberführung des Nitrouracilkali in Isobarbitursäure wurden obige 38 gr mit 280 cm³ Wasser in einem Becherglase verrieben und mit 280 cm³ concentrierter roher Salzsäure übergossen. Jetzt wurden 60 gr granuliertes Zinn hinzugesetzt und das Ganze unter öfterem Umrühren ohne Kühlung 2—3 Tage stehen gelassen. Die ausgeschiedene Isobarbitursäure wurde auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 18 gr Isobarbitursäure.

Zur Verarbeitung auf

Isodialursäure[2])

wurde die rohe Isobarbitursäure verwandt. Die erhaltenen 18 gr wurden fein pulverisiert in 135 cm³ Wasser gebracht

[1]) Ann. 229,39; 251,240.

[2]) Ann. 251,242.

und 20 gr Brom hinzugesetzt. Beim Umrühren der Flüssigkeit ist ein Berühren der Gefässwände möglichst zu vermeiden um ein vorzeitiges Auskrystallisieren von Isodialursäure zu verhindern. Nach eingetretener Rotfärbung wurde von dem ungelöst gebliebenen Zinnschlamm abfiltriert und die abgeschiedene Isodialursäure nach 24-stündigem Stehen abgesogen, mit wenig Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Das Filtrat wurde im Vacuum über Kali und Schwefelsäure eingeengt, und zwar zu wiederholten Malen. Hierdurch wurde eine zweite und dritte Krystallisation erhalten.

Aus der	I.	Krystallisation:	12 gr
„ „	II.	„	5 „
„ „	III.	„	2 „

Also im ganzen aus 18 gr Isobarbitursäure: 19 gr Isodialursäure erhalten.

Sulfoharnstoff. [1])

100 gr Rhodanammonium wurden in einem Kölbchen über freier Flamme drei Stunden auf 135—145° erhitzt, die noch heisse Schmelze in $^2/_3$ ihres Gewichts kalten Wassers gegossen, nach Erkalten der aus krystallisierte rohe Sulfoharnstoff abgesogen und mit 95 % Alkohol gewaschen. Aus 100 gr Rhodanammonium wurden 17 roher Sulfoharnstoff erhalten und aus diesem durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser 8 gr reines Product.

Durch Eindampfen der Mutterlaugen und wiederholtes Erhitzen wie oben wurden weitere Mengen erhalten.

II. Condensationsversuch von Isodialursäure und Sulfoharnstoff in Eisessig.

2 gr Isodialursäure und 1,4 gr Sulfoharnstoff, beide feinst gepulvert, wurden gut gemischt in einem Kölbchen mit 20 cm^3 Eisessig übergossen und im kochenden Wasserbade erhitzt. Nach einigen Minuten trat Lösung ein; alsbald begann die Abscheidung eines grob krystallinischen fast weissen Nieder-

[1]) Vollhard, f. f. pr. Ch. 9,12 flg.

schlages, welcher wohl im wesentlichen, wie später nachgewiesen wurde, aus Dialursäure und Alloxantin bestand.[1]). Allmählich nahm die Lösung eine rötlich braune Farbe an, die sich dem Niederschlag mitteilte. Auch trat jetzt die für das Condensationsproduct characteristische Krystallform auf, nämlich sehr kleine Nädelchen, welche concentrisch zu Kügelchen gruppiert erscheinen. Nach etwa vierstündigem Erhitzen machten diese Nädelchen den Hauptbestandteil des rohen Productes neben andern undeutlich krystallinischen Beimengungen aus. Da keine sichtbare Vermehrung des Niederschlages eintrat, wurde die Mischung mit 20 cm^3 Wasser verdünnt und nach Erkalten filtriert. Der Niederschlag wurde mit Wasser bis zum Verschwinden des Essiggeruchs und dann mit Alkohol und Aether gewaschen und exsiccatortrocken gewogen. Aus 2 gr Isodialursäure wurden 2 gr rohes Condensationsproduct erhalten.

III. Lösungs- und Reinigungsversuche des rohen Products.

Das Rohproduct ist in Wasser, Alkohol, Aether so gut wie unlöslich, ebenso in verdünnten Säuren. In verdünnter Natronlauge löst es sich schon in der Kälte und wird durch Salzsäure als amorpher gelber Niederschlag unter H_2S-Abspaltung wieder gefällt. Concentrierte Schwefelsäure löst es bei schwachem Erwärmen, durch Verdünnen mit Wasser kann es wieder ausgefällt werden, und zwar ebenfalls in amorpher Form. Concentrierte Salpetersäure wirkt sehr energisch unter Bildung eines schwefelfreien Oxydationsproductes.[2])

Versetzt man das Rohproduct mit concentrierter Salzsäure bei Zimmertemperatur, so tritt teilweise Lösung ein, jedoch scheidet sich, bevor völlige Lösung eingetreten ist, ein sandiger gelber Niederschlag aus, welcher sich sofort am Boden des Gefässes absetzt. In stark abgekühlter Salzsäure wird die Lösung nahezu vollständig und die Ausscheidung tritt erst allmählich ein. Diese eigentümliche Eigenschaft gab Ver-

1) S. pag. 24 flg. und 26 flg.

2) S. pag. 31 flg.

anlassung, das Rohproduct zur Analyse und Weiterverarbeitung aus concentrierter Salzsäure umzukrystallisieren, da es der einzige Weg war, den Körper in krystallinischem Zustande und in geeigneter Form zu erhalten. Aehnlich verhielt sich das Rohprodukt gegen Barytwasser, d. h. es fand zunächst Lösung statt, vielleicht unter Bildung von $Ba(SH)_2$, dann bei schwachem Erwärmen schied sich ein weisser amorpher Niederschlag ab.

Der erste Versuch, das Rohproduct aus concentrierter Salzsäure bei mässiger Kühlung umzukrystallisieren, gelang nicht. Beim Filtrieren der trüben Lösung durch Asbest schied sich der Körper bereits grösstenteils auf der Filterscheibe wieder aus, sodass man zu stärkerer Kühlung greifen musste.

Beim nächsten Versuch wurden daher 0,5 gr des Rohproductes in ca. 60 cm^3 concentrierter Salzsäure bei —8—10° bis auf einen kleinen Rückstand gelöst und sofort durch Asbest filtriert. Beim Erwärmen auf Zimmertemperatur erfolgte Ausfällung teils in Knöllchen teils in kleinen Täfelchen quadratischer bis länglich rechteckiger Form, letztere ähnlich den Krystallen der Harnsäure. Durch Verdünnen mit Wasser auf das doppelte Volumen wurde die Ausfällung vervollständigt; es waren jetzt nur noch kleine Knöllchen oder Kügelchen, aus verfilzten Nadeln bestehend, zu erkennen.

Aus obigen 0,5 gr Rohproduct wurden 0,4 gr reines Product von hellgelber Farbe erhalten.

Um festzustellen, ob ein einheitlicher reiner Körper vorlag, mussten die verschiedenartig umkrystallisierten Producte durchanalysiert werden, da ausserdem kein sicheres Controllmittel vorhanden war.

Das aus Natronlauge durch Salzsäure gefällte Product (amorph), gab folgende Werte:

I. 0,1733 gr gaben 0,1801 gr CO_2 und 0,0625 gr H_2O, entsprechend 28,34 % C und 4,01 % H.

II. 0,1934 gr gaben 45,5 cm^3 feuchten N bei 746 mm, 16°, entsprechend 26,94 % N.

III. 0,1993 gr gaben 0,1924 gr $BaSO_4$, entsprechend 13,24 % S.

Dieser Körper sowohl wie alle andern schwefelhaltigen Körper wurden zuerst im Luftstrom und dann im Sauerstoffstrom mit chromsaurem Blei und grobem Kupferoxyd als Vor-

lage verbrannt. Bei Stickstoffbestimmungen wurde die Substanz mit feinem chromsaurem Blei gut vermischt.

Das aus kalter concentrierter Salzsäure erhaltene Product gab bei der Analyse:

I. 0,1708 gr : 0,1826 gr CO_2 und 0,0614 gr H_2O, entsprechend 29,15 % C und 3,99 % H.
II. 0,1720 gr : 0,1819 gr CO_2 und 0,0591 gr H_2O, entsprechend 28,85 % C und 3,82 % H.
III. 0,2090 gr : 45,2 cm^3 feuchten N bei 756 mm, 14,5°, entsprechend 25,27 % N.
IV. 0,2124 gr : 0,2343 gr $BaSO_4$, entsprechend 15,15 % S.

Dieser aus kalter concentrierter Salzsäure und Verdünnen erhaltene Körper löste sich abermals in kalter Säure auf. Schwerer löslich war er in heisser concentrierter Säure. Es wurden zwecks Reinigung durch heisse Säure 0,5 gr des aus kalter Säure erhaltenen Productes zunächst in kalter Säure bei —8° fast gelöst, durch Asbest filtriert und längere Zeit, etwa 15 Minuten, gekocht. Dann wurde die noch etwas getrübte Lösung in der Siedehitze abermals durch Asbest filtriert und auf das doppelte Volumen mit Wasser verdünnt. Beim Erkalten schied sich der Körper in der oben erwähnten Weise aus. Ausbeute aus 0,5 gr wiederum 0,4 gr reines Product.

Die Analysenergebnisse waren:

I. 0,1889 gr gaben 0,2037 gr CO_2 und 0,0777 gr H_2O, entsprechend 20,40 % C und 4,56 % H.
II. 0,1891 gr gaben 40,6 cm^3 feuchten N bei 757 mm, 14°, entsprechend 25,18 % N.
III. 0,2057 gr gaben 0,2192 gr $BaSO_4$ entsprechend 14,36 % S.

Dieses Product war in kalter concentrierter Salzsäure unlöslich geworden[1]). Es wurde nochmals in concentrierter Säure, ca. 1 gr in 160 cm^3, durch längeres Kochen gelöst, durch Asbest filtriert und verdünnt.

Die Ausbeute betrug wie oben 80 % der angewandten Substanz.

Die Analyse ergab aus:

I. 0,1881 gr : 0,1990 gr CO_2 und 0,0713 gr H_2O, entsprechend 28,83 % C und 4,20 % H.

[1]) S. pag. 9.

II. 0,2004 gr : 42,5 cm³ feuchten N bei 756 mm, 16°, entsprechend 25,34 % N.
III. 0,2378 gr : 0,2588 gr $BaSO_4$, entsprechend 14,94 % S.

Da die Analysen aller dieser Körper dieselbe prozentuale Zusammensetzung zeigten, auch unter dem Mikroskop dasselbe einheitliche Aussehen besassen, wurde unabhängig davon das Rohproduct in kalter Salzsäure gelöst und filtriert; die Lösung direct erwärmt und längere Zeit gekocht, zuletzt verdünnt.

Die Ausbeute war wieder dieselbe.

Ich erhielt aus:

I. 0,1715 gr : 0,1789 gr CO_2 und 0,0602 gr H_2O, entsprechend 28,45 % C und 3,90 % H.
II. 0,1524 gr : 34,3 cm³ feuchten N bei 746 mm, 14°, entsprechend 25,87 % N.
III. 0,2266 gr : 0,2463 gr $BaSO_4$, entsprechend 14,92 % S.

Eine Zusammenstellung aller dieser Analysenresultate findet sich bereits im theoretischen Teil [1]).

Da auch diese letzten Analysen wiederum Uebereinstimmung mit den vorhergehenden zeigten, konnte die Einheitlichkeit des vorliegenden Körpers als erwiesen angenommen und derselbe als solcher behandelt und weiterhin verarbeitet werden.

— — —

IV. Condensationsversuch mit Isodialursäure und Sulfoharnstoff in concentrierter Salzsäure.

1 gr Isodialursäure und 0,7 gr Sulfoharnstoff wurden mit 10 cm³ concentrierter Salzsäure versetzt. Schon in der Kälte trat vollständige Lösung ein. Nach etwa 10 Minuten langem Erhitzen im kochenden Wasserbade schieden sich Nadeln und späterhin derbere Krystalle ab. Erstere lösten sich beim Verdünnen mit Wasser teilweise wieder auf. Nach 1½ stündigem Erhitzen trat keine Vermehrung des Niederschlags ein, daher wurde mit Wasser verdünnt, filtriert und getrocknet. Vorher trat vorübergehend Murexidreaction auf, zuletzt Abspaltung von Schwefelwasserstoff.

[1]) S. pag. 10.

Aus 1 gr Isodialursäure wurden 0,7 gr eines fast weissen Productes erhalten, welches in verdünter Natronlauge löslich war und beim Ansäuern der alkalischen Lösung Schwefelwasserstoff abspaltete. Weitere Versuche wurden mit diesem Product nicht angestellt.

V. Feuchtigkeitsbestimmung des Condensationsproductes aus Isodialursäure und Sulfoharnstoff.

Dieselbe führte zu keinem günstigem Resultat. Das exsiccatortrockene, auf eine der oben angeführten Weisen aus concentrierter Salzsäure umkrystallisierte Condensationsproduct wurde zunächst bei 110° getrocknet; das Gewicht der Substanz verringerte sich zuerst schnell, später langsamer. Sodann weiter bei 150—170°, wo abermals Gewichtsabnahme eintrat. Dieselbe betrug für 0,1860 gr im Ganzen 0,0115 gr oder 6,03%.

Bei 170—190° traten unter ständiger Gewichtsabnahme Sublimationserscheinungen auf. Bei 200° begann sich die Substanz allmählich dunkel zu färben unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff.

Nach diesen mangelhaften Erfolgen musste ich mich damit begnügen, die Analysen mit exsiccatortrockenen Substanzen durchzuführen und beziehen sich die Ergebnisse aller vorhergehenden und folgenden auf diese.

VI. Bildung von Alloxantin bei der Condensation mit Isodialursäure.

Die Dauer der Condensation wurde von 4 Stunden auf 1½ Stunden herabgesetzt. Das abgeschiedene undeutlich krystallinische Product wurde von dem unverdünnten Eisessig filtriert. (Das Filtrat wurde weitere drei Stunden im Wasserbade erhitzt. Aus einer Portion von 5 gr Isodialursäure schieden sich während dieser Zeit noch 0,3 gr des eigentlichen

Condensationsproductes aus.) Der auf dem Filter zurückgebliebene Niederschlag vom $1^1/_2$ stündigen Erhitzen wurde mit kaltem Wasser gewaschen; hierbei ging der grösste Teil des Niederschlags unter Trübung des Waschwassers in Lösung. Nach zweistündigem Stehen begann die Abscheidung eines weissen schön krystallinischen Niederschlags. Im Laufe eines Tages hatte sich derselbe vollständig am Boden des Gefässes abgesetzt und wurde auf ein Filter gesammelt. Bei Anwendung von 5 gr Isodialursäure wurden aus ca. 200 cm^3 Waschwasser 1,45 gr erhalten.

Bei weiterem Waschen blieb das Waschwasser klar, auch erfolgte beim Stehen keine Abscheidung von Krystallen mehr. Beim starken Eindampfen des zweiten Waschwassers erhielt ich auch nur ganz geringe Mengen eines gelben, dem eigentlichen Condensationsproduct ähnlichen Körpers.

Die aus dem ersten Waschwasser erhaltenen Krystalle liess ich zum Trocknen einige Stunden an der Luft liegen und machte die Bemerkung, dass sie sich allmählich schwach rosa färbten und sehr intensive Murexidreaction zeigten; das eigentliche Condensationsproduct zeigte dieselbe in weit geringerem Maasse und auch nur im rohen Zustande. Die weissen Krystalle stellten sich unter dem Mikroskop und in günstigen Fällen sogar schon dem blossen Auge als kleine glänzende Prismen mit abgeschrägten Enden dar. Alle diese Eigenschaften legten die Vermutung nahe, den gefundenen Körper als Alloxantin anzusprechen. Die Annahme wurde durch die characteristischen Reactionen des Alloxantins sowie durch Analysen und Krystallwasserbestimmung vollauf bestätigt. Mit Barytwasser wurde aus seiner Lösung ein violetter Niederschlag gefällt, Eisenchlorür erzeugte bei Gegenwart von Ammoniak eine tiefblaue Färbung.

Die lufttrockene Substanz ergab bei Analyse:

I. 0,6722 gr bei 140° getrocknet: 0,0745 gr Gewichtsabnahme.
II. 0,1774 gr: 0,1938 gr CO_2 und 0,0523 gr H_2O.
III. 0,1702 gr: 0,1847 gr CO_2 und 0,0477 gr H_2O.
IV. 0,2728 gr: 41,6 cm^3 feuchten N bei 731 mm, 13°.

Der bei 140° getrocknete Körper ergab:

V. 0,2608 gr: 44,9 cm^3 feuchten N bei 753 mm und 15°.

	Gefunden: I.	II.	III.	IV.	Berechnet für $C_8H_6N_4O_8 + 2\,H_2O$
$2\,H_2O$	11,09	—	—	—	11,18 %
C	—	29,79	29,61	—	29,81 „
H	—	3,27	3,12	—	3,11 „
N	—	—	—	17,33	17,39 „
O	—	—	—	—	49,69 „
					100,00 %

Gefunden: V.	Berechnet für $C_8H_6N_4O_8$
N 19,98	19,56 %

Bei Analyse II. war der Körper aus heissem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen concentrirter Salzsäure umkrystallisiert. 1,45 gr wurden in 30 cm^3 H_2O + 3 Tropfen conc. HCl kochend gelöst. Ausbeute 1,18 gr.

Bei einem zweiten Condensationsversuch wurde das nach $1^1/_2$ stündigem Erhitzen abfiltrierte Product nicht gewaschen, sondern direct mit Wasser ausgekocht. Es ging hierbei gelber Farbstoff mit einer Lösung, der durch Kochen mit Tierkohle nur teilweise entfernt werden konnte, auf die Analysenergebnisse des Alloxantins aber keinen ungünstigen Einfluss ausübte.

Aus diesen Versuchen geht zur Genüge hervor, dass Alloxantin oder Dialursäure, die erst bei Behandlung mit Wasser in Alloxantin übergeht, thatsächlich als Zwischenproduct bei der Condensation von Isodialursäure und Sulfoharnstoff in essigsaurer Lösung auftritt. Zu beweisen blieb nun noch die Entstehung von Dialursäure, die sich im weiteren Verlauf der Condensation in Alloxantin umsetzt[1]). In dem Niederschlag direct nachweisbar war sie nicht, dagegen wurde ihr Vorhandensein indirect durch Condensation mit Dialursäure an Stelle der Isodialursäure nachgewiesen, vorher wurde jedoch zur Controlle ein Condensationsversuch mit Alloxantin als Ausgangsmaterial angestellt. Beide Versuche waren von demselben günstigen Erfolg begleitet.

[1]) S. pag. 11 flg.

VII. Condensationsversuch mit Alloxantin und Sulfoharnstoff in Eisessig.

Das hierzu nötige Alloxantin wurde nach einer Vorschrift von *E. Fischer*[1]) dargestellt.

1 gr Alloxantin und 0,9 gr Sulfoharnstoff, beide feinst gepulvert, wurden mit 10 cm^3 Eisessig in einem Kölbchen im kochenden Wasserbade erhitzt. Eine Lösung der Substanzen erfolgte nicht. Während des Erhitzens färbte sich die Mischung hellviolett und erstarrte trotz mehrfachen Rührens zu einem dicken Brei. Nach vier Stunden wurde die Reactionsmischung aus dem Wasserbade entfernt, mit 10 cm^3 Wasser verdünnt und kalt filtriert, sodann mit Wasser, Alkohol, Aether gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Aus 1 gr Alloxantin wurden 0,8 gr Rohproduct erhalten; bei einem zweiten Versuche aus 3 gr Alloxantin 3,4 gr Rohproduct. Eine deutlich krystallinische Structur war auch unter dem Mikroskop nicht zu erkennen.

Um festzustellen, ob in diesem rohen Product noch unverändertes Alloxantin vorhanden sei, wurde ersteres mit wenig Wasser und einigen Tropfen Salzsäure ausgekocht und in der Siedehitze filtriert. Das klare Filtrat trübte sich beim Erkalten und nach etwa 12-stündigem Stehen hatte sich kein Alloxantin, wie zu erwarten war, sondern geringe Mengen eines schwefelhaltigen Körpers abgeschieden, der unter dem Mikroskop das einheitlich krystallinische Aussehen des gereinigten Condensationsproductes aus Isodialursäure zeigte. Durch Kochen mit derselben Menge Wasser war dieser Körper nicht wieder vollständig in Lösung zu bringen. Das rohe in kalter concentrierter Salzsäure lösliche Product scheint also schon beim Kochen mit Wasser teilweise in die schwerlösliche Modification überzugehen[2]). Daher erschien es günstiger, das eventuell unverändert gebliebene Alloxantin erst nach dem Umkrystallysieren mit concentrierter Salzsäure durch Auskochen mit Wasser zu entfernen. Aber auch dies erwies sich als unnötig, da das Alloxantin bei Behandlung mit kalter concentrierter Salzsäure nicht gelöst wurde und beim Filtrieren

[1]) Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, S. 50.
[2]) S. pag. 9.

auf dem Asbest zurückblieb, wie durch Barytwasser und Murexidreaction nachgewiesen wurde; oder, wenn etwa eine kleine Menge mit in Lösung gegangen sein sollte, so fiel dieselbe jedenfalls bei nachherigem Kochen der concentrierten Lösung und Verdünnen derselben mit Wasser nicht wieder aus. Beim Auskochen des gereinigten Productes konnte ich wenigstens kein Alloxantin mehr fassen.

Zwecks Reinigung des Rohproductes wurden 0,3 gr zur Probe in einer reichlichen Menge concentrierter Salzsäure, ca. 50 cm^3 bei $-8-10^0$ suspendiert. Es trat nur teilweise Lösung ein; von dem ungelösten Rückstand sofort durch Asbest filtriert, erwies sich derselbe, wie oben erwähnt, als unverändertes Alloxantin. Beim Erwärmen auf Zimmertemperatur schieden sich geringe Mengen mikroskopisch kleiner gut ausgebildeter Täfelchen von quadratischer bis länglich rechteckiger Form; durch Kochen der concentrierten Lösung konnten dieselben nur wenig vermehrt werden. Erst beim Verdünnen mit Wasser auf das doppelte Volumen fielen grössere Mengen eines fast weissen Niederschlages aus, und zwar wieder in kleinen zu Kügelchen vereinigten Nadeln, genau wie beim Umkrystallisieren des aus Isodialursäure gewonnenen Körpers [1]).

Aus obigen 0,3 gr wurden 0,12 gr reines Präparat erhalten. Die geringe Ausbeute lässt sich auf die nicht vollständig verlaufene Reaction zurückführen, welche auch aus dem Vorhandensein von einer relativ grossen Menge unveränderten Ausgangsmaterials erkannt wurde; der Grund hierfür ist jedenfalls die Anwendung einer ungenügenden Menge von Lösungsmittel.

Die obige mangelhafte Ausbeute wurde wesentlich verbessert mit der doppelten Menge Lösungsmittel: Es wurden 1 gr Alloxantin und 20 cm^3 Eisessig angewandt und 1,1 gr Rohproduct erhalten. Diese 1,1 gr wurden in ca. 150 cm^3 concentrierter Salzsäure bei -8^0 gelöst, filtriert, gekocht, mit Wasser verdünnt und nach einigen Stunden filtriert.

Die Ausbeute betrug jetzt 0,66 gr reines Product, also 60 %.

Die Eigenschaften dieses aus Alloxantin erhaltenen, durch concentrierte Salzsäure umkrystallisierten Productes stimmten

[1]) S. pag. 18.

vollständig mit denjenigen des aus Isodialursäure erhaltenen überein: In verdünnter Natronlauge löste es sich, beim Kochen fiel der characteristische schwerlösliche Na-haltige Körper[1]) aus; beim Ansäuern der alkalischen Lösung wurde Schwefelwasserstoff abgespalten. Beim Behandeln mit concentrierter Salpetersäure bildete sich das später zu besprechende Oxydationsproduct[2]) und von diesem konnten die verschiedenen Salze dargestellt werden.

Durch die Analysenergebnisse wurde die Identität beider Producte als zweifellos anerkannt.

I. 0,1737 gr gaben 0,1824 gr CO_2 und 0,0587 gr H_2O.
II. 0,2002 gr gaben 45,2 cm^3 feuchten N bei 744 mm, 15°.
III. 0,1630 gr gaben 0,1864 gr $BaSO_4$.
IV. 0,2134 gr gaben 0,2284 gr $BaSO_4$.

	Gefunden:				Berechnet für:
	I.	II.	III.	IV.	$C_{16}N_{12}H_{26}O_{11}S_3$
C	28,69	—	—	—	29,18 %
H	3,76	—	—	—	3,95 „
N	—	25,68	—	—	25,53 „
S	—	—	15,44	14,70	14,59 „
O	—	—	—	—	26,75 „
					100,00 %

VIII. Condensationsversuche mit Dialursäure und Sulfoharnstoff in Eisessig.

Die Dialursäure wurde dargestellt nach einer Vorschrift von *Baeyer*[3]).

1 gr Dialursäure und 0,7 gr Sulfoharnstoff, beide feinst gepulvert, wurden in 10 cm^3 Eisessig im kochenden Wasserbade 4 Stunden erhitzt und zwar in einem schwachen Kohlensäurestrom. Eine Lösung der Mischung trat wie bei der Condensation mit Alloxantin nicht ein; auch war keine Vermehrung der festen Substanz zu erkennen. Die Reactions-

[1]) S. pag. 12.
[2]) S. pag. 31 flg.
[3]) Ann. 55,253.

mischung wurde mit 10 cm^3 Wasser verdünnt, erkalten lassen, filtriert und gewaschen. Die Ausbeute betrug 1 gr Dialursäure 0,9 gr Rohproduct von fast weisser Farbe.

Auch hier war die Reaction unvollkommen verlaufen: Das anfangs fast weisse Rohproduct färbte sich beim Liegen an der Luft allmählich rötlich-violett, jedenfalls infolge von Murexidbildung der zu Alloxantin oxydierten unverändert gebliebenen Dialursäure. Ferner schied sich sowohl aus dem essigsauren Filtrat wie auch aus dem ersten Waschwasser nach mehrstündigem Stehen an der Luft grob krystallinisches Alloxantin ab.

Zwecks Reinigung des Rohproductes wurden 3 gr von diesem in ca. 200 cm^3 concentrierter Salzsäure bei —8° suspendiert und von dem ungelösten Rückstand sofort filtriert. Beim Erwärmen auf Zimmertemperatur schieden sich geringe Mengen eines fast weissen Niederschlages, aus mikroskopisch kleinen Nädelchen bestehend, ab. Täfelchen, wie beim Umkrystallisieren der Rohproducte aus Isodialursäure und Alloxantin entstanden, konnte ich nicht bemerken. Nach kurzem Kochen wurde die Lösung in das gleiche Volumen kalten Wassers gegossen und dadurch die Ausfällung vervollständigt. Nach 12 Stunden filtriert, ergab sich aus 3 gr eine Ausbeute von 1,1 gr reinen Productes.

Um diese mangelhafte Ausbeute zu verbessern, wurde wie bei der Condensation mit Alloxantin ein zweiter Condensationsversuch mit der doppelten Menge Lösungsmittel gemacht. Bei Anwendung von 20 cm^3 Eisessig und 1 gr Dialursäure wurden über 1 gr Rohproduct erhalten und ausser diesem beim Umkrystallisieren aus concentrierter Salzsäure ebenfalls ca. 60 % reines Präparat.

Die mit diesem gereinigten Producte vorgenommenen Reactionen lieferten dieselben Resultate wie die Producte aus Isodialursäure und Alloxantin. Es wurde das Oxydationsproduct, dessen Salze, sowie die anderen Derivate dargestellt.

Die Analysen zeigten dieselbe Uebereinstimmung:

I. 0,1728 gr gaben 0,1847 gr CO_2 und 0,0653 gr H_2O.
II. 0,1825 gr gaben 40,6 cm^3 feuchten N bei 759 mm und 14°.
III. 0,1800 gr gaben 0,2007 gr $BaSO_4$.
IV. 0,1701 gr gaben 0,1881 gr $BaSO_4$.

	Gefunden:				Berechnet für:
	I.	II.	III.	IV.	$C_{16}N_{12}H_{26}O_{11}S_3$
C	29,15	—	—	—	29,18 %
H	4,19	—	—	—	3,95 „
N	—	26,15	—	—	25,53 „
S	—	—	15,21	15,20	14,59 „
O	—	—	—	—	26,75 „
					100,00 %

IX. Derivate des Condensationsproductes.

Zur Darstellung der folgenden Derivate des Condensationsproductes wurde teils das rohe teils das auf irgend eine Weise gereinigte Material verwandt. Die Producte aus Alloxantin und Dialursäure wurden vorsichtshalber wegen der relativ grossen Verunreinigungen ihrer Rohproducte nur in reinem Zustande verarbeitet und gelangten wegen ihrer bedeutend einfacheren Darstellungsweise im späteren Verlaufe der Arbeit fast ausschliesslich zur Anwendung.

Körper $C_{16}H_{17}N_7O_{18}Na_2$, durch Einwirkung von NaOH erhalten.

2 gr des gereinigten Condensationsproductes lösten sich in 20 cm^3 5 % Natronlauge bis auf eine gelinde Trübung auf. Von dieser wurde abfiltriert und die Lösung in einem Kölbchen unter Beigabe einiger Thonscherben, um ein allzuheftiges Stossen zu vermeiden, auf offener Flamme unter ständigem Umschütteln gekocht. Von Zeit zu Zeit wurden, um die Flüssigkeitsmenge auf dem gleichen Niveau zu halten, kleine Quantitäten destillierten Wassers zugesetzt. Erst nach einigen Minuten begann die Abscheidung eines hellgelben Niederschlags, der sich als sandiges krystallinisches Pulver am Boden absetzt. Nach etwa viertelstündigem Kochen war keine Vermehrung des Niederschlags mehr bemerkbar. Es wurde nach dem Erkalten abfiltriert, mit Wasser, Alkohol, Aether gut gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Aus obigen 2 gr erhielt ich beim erstmaligen Erhitzen 0,7 gr.

Bei weiterem Kochen des Filtrates schieden sich nur noch geringe Mengen aus, etwas mehr beim Einengen der Flüssigkeitsmenge. Nach etwa 14tägigem Stehen der nicht eingeengten alkalischen Lösung in einem verschlossenem Gefäss hatten sich noch 0,6 gr Niederschlag abgeschieden, der sich mit dem zuerst erhaltenen identisch erwies.

Das auf diese Weise erhaltene Product ist in Wasser, Alkohol, Aether und concentrierter Salzsäure so gut wie unlöslich. In heisser concentrierter Schwefelsäure löst es sich und kann durch Verdünnen wieder ausgefällt werden. Schwefel konnte nur im Filtrat nachgewiesen werden; dagegen war der Körper natronhaltig, es lag also ein Natronsalz vor.

Eine tiefgreifende Veränderung schien, wie schon erwähnt[1]), nicht eingetreten zu sein, denn bei Behandlung mit concentrierter Salpetersäure entstand dasselbe Oxydationsproduct wie beim ursprünglichen Condensationsproduct; auch konnten aus diesem wiederum die verschiedenen Salze erhalten werden.

Zur Controlle gelangte noch ein zweites unabhängig vom ersten dargestelltes Präparat zur Untersuchung, wodurch die Möglichkeit eines verunreinigten Körpers oder eines Gemisches ausgeschlossen wurde.

Die Verarbeitung von rohem Condensationsproduct erwies sich als unzweckmässig, ich erhielt weit geringere Mengen eines sehr dunkel gefärbten Körpers; an den Gefässwänden schied sich ein amorpher Niederschlag in Form eines dunkelbraunen metallglänzenden Spiegels ab.

Zur Analyse wurde das Salz mit feinem chromsaurem Blei gut vermischt und dasselbe fast bis zum Sintern im Rohre erhitzt.

Die Analysen ergaben:

a. Aus dem ersten Präparat.

I. 0,1920 gr gaben 0,2176 gr CO_2 und 0,658 gr H_2O.
II. 0,2126 gr gaben 0,2389 gr CO_2 und 0,0542 gr H_2O.
III. 0,1879 gr gaben 24,0 cm^3 feuchten N bei 758 mm, 16°.
IV. 0,1740 gr gaben 0,0788 gr Na_2SO_4.
V. 0,1954 gr gaben 0,0848 gr Na_2SO_4.
VI. 0,1772 gr gaben 0,0786 gr Na_2SO_4.
VII. 0,1772 gr verloren bei 150° getrocknet 0,0168 gr.
VIII. 0,2187 gr verloren bei 150° getrocknet 0,0201 gr.

b. Aus dem zweiten Präparat.

IX. 0,2102 gr gaben 0,2362 gr CO_2 und 0,0495 gr H_2O.
X. 0,2594 gr gaben 33,9 cm^3 feuchten N bei 758 mm, 16°.
XI. 0,2752 gr gaben 34,9 cm^3 feuchten N bei 756 mm, 15°.
XII. 0,2765 gr gaben 0,1265 gr Na_2SO_4.
XIII. 0,1949 gr gaben 0,0854 gr Na_2SO_4.
XIV. 0,2765 gr verloren bei 150° getrocknet 0,0260 gr.

[1]) S. pag. 12.

Bei den Natronbestimmungen musste die Substanz im Platintiegel zunächst mit verdünnter Schwefelsäure behandelt werden, bevor sie mit concentrierter abgeraucht wurde, da sonst ein allzuheftiges Aufschäumen eintrat.

	Gefunden:													Berechnet für:
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.	XIII.	XIV.	$C_{16}H_{17}N_7O_{18}Na_2$
C	30,91	30,65	—	—	—	—	—	—	30,63	—	—	—	—	—	29,95 %
H	(3,81)	2,83	—	—	—	—	—	—	2,62	—	—	—	—	—	2,65 „
N	—	—	14,85	—	—	—	—	—	—	15,19	14,77	—	—	—	15,28 „
Na	—	—	—	7,33	7,03	7,18	—	—	—	—	—	7,41	7,09	—	7,19 „
O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	44,93 „
															100,00 %
O	—	—	—	—	—	—	9,42	9,19	—	—	—	—	—	9,41	8,43 %
															für $3H_2O$ berechnet.

Oxydationsproduct.

Hierbei konnte ohne Schaden das rohe Condensationsproduct verwandt werden. Die etwas geringere Ausbeute wurde durch die Verluste beim Reinigen des rohen Productes wieder ausgeglichen.

0,5 gr des rohen Condensationsproductes aus Isodialursäure wurden in einem kleinen Becherglas mit 5 cm³ concentrierter Salpetersäure, spec. Gew. 1,4, übergossen. Die Reaction tritt beim rohen Product nach kurzer Zeit und beim gereinigten momentan und bedeutend heftiger ein, jedenfalls infolge der feineren Verteilung des letzteren. Unter stürmischem Aufbrausen und Entwicklung roter Dämpfe erwärmte sich die Reationsmischung stark. Nachdem die Reaction etwas nachgelassen hatte, wurde noch einige Zeit, etwa eine Minute, gekocht, bis die roten Dämpfe fast farblos geworden waren. Das Condensationsproduct war gänzlich in Lösung gegangen, eine geringe Trübung wurde als ausgeschiedener Schwefel erkannt. Die Lösung wurde mit ca. 20 cm³ Wasser verdünnt, nochmals zum Kochen gebracht und sofort filtriert. Im Laufe einiger Stunden schied sich das Oxydationsproduct in gelben Nadeln aus. Schwefel konnte in Form von Schwefelsäure nur noch im Filtrat nachgewiesen werden. Ausbeute aus 0,5 gr betrug 0,25 gr. Bei Anwendung grösserer Mengen fielen die Ausbeuten wesentlich schlechter aus:

Aus	2 gr	erhielt	ich	0,9 gr	= 45 %
„	1 „	„	„	0,5 „	= 50 „
„	0,5 „	„	„	0,25 „	= 50 „
„	0,2 „	„	„	0,13 „	= 65 „

Im weiteren Verlauf der Versuche wurden daher Mengen von 1 gr verarbeitet.

Das Oxydationsproduct löst sich in heissem Wasser verhältnissmässig leicht, ca. 1 : 40. Die Lösung reagiert sauer; deutliche Murexidreaction ist vorhanden.

Die Analyse wurde erschwert, dadurch dass sich der Körper im Schiffchen selbst bei vorsichtigem Erwärmen plötzlich unter starker Entwickelung roter Dämpfe zersetzte. Er musste daher mit feinem Kupferoxyd gut vermischt verbrannt werden. Zur Reduction des entstandenen Stickoxyds wurden zwei lange

Kupferspiralen vorgelegt und dieselben in lebhafter Glut erhalten. Auch wurde der Verlauf der Verbrennungen verlangsamt.

I. 0,2003 gr gaben 0,2003 gr CO_2 und 0,0485 gr H_2O.
II. 0,2086 gr gaben 41,2 cm^3 feuchten N bei 752 mm und 16°.
III. 0,2048 gr gaben 42,0 cm^3 feuchten N bei 753 mm und 16°.

	Gefunden:			Berechnet für:
	I.	II.	III.	$C_4H_5N_3O_5$
C	27,27	—	—	27,43 %
H	2,68	—	—	2,86 „
N	—	23,27	23,70	24,00 „
O	—	—	—	45,71 „
				100,00 %

X. Derivate des Oxydationsproductes.

Ammoniaksalz.

Dasselbe wurde bei Darstellung des Oxydationsproductes selbst erhalten.

0,5 gr des rohen Condensationsproductes wurden wie oben[1]) mit concentrierter Salpetersäure behandelt, nach der Reaction gekocht, verdünnt und filtriert. Das Filtrat wurde in der Siedehitze mit Ammoniak versetzt, jedoch musste die Lösung sauer bleiben. Fast sofort begann die Ausscheidung eines schönen rötlich gelben Niederschlags in Form glänzender compacter Krystalle. Die Ausbeute betrug 50 % des Ausgangsmaterials.

Das Ammoniaksalz löst sich bedeutend schwerer in heissem Wasser als das Oxydationsproduct, ca. 1:150. Die Lösung reagiert schwach sauer.

Beim Versetzen der Lösung mit Natronlauge wurde Ammoniak abgespalten.

Aus dem Filtrat des Oxydationsproductes konnten durch Erhitzen und Versetzen mit Ammoniak wesentliche Mengen des Ammoniaksalzes erhalten werden.

[1]) S. pag. 31.

Ebenso wie bei der Analyse des Oxydationsproductes wurde auch hier ein Plus an C und ein Minus an N gefunden. Nur durch Regelung der Verbrennungen in der oben erwähnten Weise[1]) konnten annähernd brauchbare Resultate erzielt werden:

I. 0,1690 gr gaben 0,1588 gr CO_2 und 0,0622 gr H_2O.
II. 0,1969 gr gaben 0,1870 gr CO_2 und 0,0731 gr H_2O.
III. 0,2050 gr gaben 0,1894 gr CO_2 und 0,0771 gr H_2O.
IV. 0,1796 gr gaben 45,0 cm³ feuchten N bei 757 mm, 19°.
V. 0,1742 gr gaben 44,2 cm³ feuchten N bei 757 mm, 19°.
VI. 0,1979 gr gaben 50,4 cm³ feuchten N bei 751 mm, 14°.

	Gefunden:					
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	25,63	25,90	25,20	—	—	—
H	4,08	4,13	4,18	—	—	—
N	—	—	—	28,68	29,03	29,65
O	—	—	—	—	—	—

	Berechnet für $C_4H_8N_4O_5$
C	25,00 %
H	4,17 „
N	29,17 „
O	41,66 „
	100,00 %

Natronsalz des Oxydationsproductes.

1 gr des Oxydationsproductes wurde in 40 cm³ Wasser eben heiss gelöst. Die saure Lösung wurde mit 5 % Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt. Das Eintreten derselben machte sich schon äusserlich durch einen Farbenumschlag aus hellgelb in rötlichgelb bemerkbar.

Wegen der Leichtlöslichkeit des Natronsalzes musste die Lösung auf $^1/_4$ ihres ursprünglichen Volumens eingedampft werden. Beim Erkalten schied sich das Salz in rötlichgelben Nadeln aus; dasselbe wurde abgesogen und exsiccatortrocken gewogen.

Ausbeute aus 1 gr Oxydationsproduct 0,9 gr Natronsalz.

Weitere Untersuchungen wurden mit demselben nicht angestellt.

[1]) S. pag. 32.

Silbersalze des Oxydationsproductes.

Wie schon im Eingang erwähnt[1]) wurden zwei Silbersalze dargestellt, ein krystallinisches neutrales und ein amorphes basisches. Sie wurden sowohl beide zusammen als auch getrennt erhalten. Aus saurer Lösung fiel das krystallinische, aus neutraler fielen beide nebeneinander und aus alkalischer oder besser schwach ammoniakalischer Lösung fiel nur das amorphe Salz aus; überschüssiges Ammoniak löste wieder. Zur Darstellung wurde das Oxydationsproduct selbst und auch das vorher beschriebene Ammoniak- und Natronsalz desselben verwandt.

Das krystallinische Salz lässt sich leicht in das amorphe überführen und umgekehrt, je nachdem Ammoniak oder verdünnte Salpetersäure dem Lösungsmittel zugesetzt wird.

Krystallinisches Silbersalz.

Dasselbe wurde zweckmässig aus dem Oxydationsproduct direct dargestellt.

1 gr desselben wurde in 40 cm^3 Wasser heiss gelösst und Silbernitrat in Lösung 1:5 im Ueberschuss hinzugesetzt. Schon in der Wärme fiel das Silbersalz in Form von glänzenden farblosen Nadeln mit abgeschrägter Spitze aus der sauren Lösung aus. Nach Erkalten wurde abfiltriert und getrocknet. Aus 1 gr Oxydationsproduct wurde 0,9 gr Salz erhalten.

Am Lichte färbte es sich allmählich grau, beim Erhitzen auf Porzellan verpuffte es leicht unter Zurücklassung eines Silberspiegels.

Im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet, zeigte sich ganz allmähliche Gewichtsabnahme:

0,2331 gr, welche drei Monate im Exsiccator gewesen waren, verloren, bei 110° getrocknet, 0,0102 gr entsprechend 4,37 %. Auch beim Erhitzen auf 160° blieb das Gewicht konstant, nur trat eine schwache Rotfärbung der Substanz ein. Das lufttrockene Salz verlor 7,37 %. Ein anderes Präparat 8,41 %. Für die Formel $C_4H_4N_3O_5Ag + H_2O$ war für 1 H_2O : 6,00 % berechnet worden. Da man aus diesem wechselnden Wassergehalt nur auf mechanisch gebundenes Wasser schliessen

[1]) S. pag. 12.

konnte, gelangte zur Analyse ausschliesslich der bei ca. 150° getrocknete Körper zur Verwendung.

Bei den Verbrennungen wurde derselbe mit feinem Kupferoxyd gut gemischt. Bei den Metallbestimmungen wurde das Silber als AgCl aus schwach salpetersaurer Lösung gefällt, und als solches nach Trocknen bei 120° gewogen. Zu Analyse IV war das Silbersalz aus heissem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure, um die Bildung einer geringen Menge basischen Salzes zu beseitigen, umkrystallisiert worden, darauf bei 150° getrocknet.

I. 0,2394 gr gaben 0,1511 gr CO_2 und 0,0280 gr H_2O.
II. 0,1827 gr gaben 27,7 cm³ feuchten N bei 756 mm, 15°.
III. 0,1751 gr gaben 0,0893 gr AgCl.
IV. 0,2297 gr gaben 0,1173 gr AgCl.

	Gefunden:				Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	$C_4H_4N_5O_5Ag$
C	17,21	—	—	—	17,02 %
H	1,30	—	—	—	1,42 „
N	—	15,05	—	—	14,89 „
Ag	—	—	38,50	38,56	38,30 „
O	—	—	—	—	28,27 „
					100,00 %

Amorphes Silbersalz.

Seine Darstellung geschah aus dem Ammoniaksalz des Oxydationsproductes.

2 gr desselben wurden in ca. 300 cm³ Wasser heiss gelöst. Die schwach saure Lösung wurde mit Silbernitratlösung 1:5 versetzt. Ein Niederschlag trat zunächt nicht ein. Erst nach Zusatz einer kleinen Menge Ammoniak, ca. 1 cm³, bis zur schwach ammoniakalischen Reaction begann derselbe und wurde durch weiteren Zusatz von Silbernitrat vervollständigt. Der hellgelbe voluminöse Niederschlag noch heiss an der Luftpumpe abgesogen, mit heissem Wasser gewaschen, mit Alkohol, Aether und zuletzt über Schwefelsäure ausgetrocknet. Aus 2 gr Ammoniaksalz wurden 2,8 gr amorphes Silbersalz erhalten. Aus dem Filtrat schied sich nach Eindampfen eine geringe Menge krystallinisches Salz ab, ca. 0,9 gr.

Das amorphe Salz färbt sich beim Liegen am Licht ebenfalls grau; beim Erhitzen verpufft es und hinterlässt moleculares graues Silber.

Zu den Metallbestimmungen wurde das in heissem Wasser so gut wie unlösliche Salz unter Zusatz von Salpetersäure in der Hitze gelöst und das Silber wie oben als AgCl gefällt und gewogen.

I. 0,2520 gr gaben 0,1837 gr AgCl
II. 0,3706 gr gaben 0,2751 gr AgCl

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_4H_3N_3O_5Ag_2$
Ag	55,05	55,19	55,53 %

Zum Schlusse sei noch bemerkt, dass aus dem Natronsalz des Oxydationsproductes beide Silbersalze nebeneinander erhalten wurden und zwar das krystallinische in überwiegender Menge.

Das Natronsalz wurde in Wasser heiss gelöst und zu der neutralen Lösung Silbernitrat im Ueberschuss hinzugefügt. Das amorphe Salz fiel momentan aus, während sich das krystallinische erst beim Abkühlen über dem zu Boden gesetzten amorphen Salz abschied. Nach Erkalten wurde die Mischung abgesogen und mit Wasser ausgekocht. Das krystallinische Salz ging in Lösung und wurde von dem ungelöst gebliebenen amorphen durch Filtrieren getrennt. Aus dem Filtrat schied sich beim Erkalten dann das krystallinische Salz aus.

Aus 5 gr Natronsalz wurden 3,8 gr krystallinisches und 0,5 gr amorphes Silbersalz erhalten.

Hannover,
Organisch-chemisches Laboratorium
der Technischen Hochschule.

Vorliegende Arbeit wurde ausgeführt in dem Laboratorium für organische Chemie der Techn. Hochschule zu Hannover.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. *R. Behrend*, für die rege Teilnahme und freundliche Unterstützung, die er mir während des Verlaufs der Arbeit zuteil werden liess, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.